

日 本 国 特 許 庁 27.03.03
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-091327

[ST.10/C]:

[JP2002-091327]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 23 MAY 2003

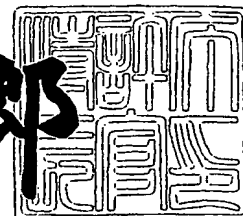
WIPO

PCT

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033344

【書類名】 特許願

【整理番号】 22734B262

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08C 1/04

【発明の名称】 天然ゴム及びゴム組成物

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

 【氏名】 近藤 肇

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 天然ゴム及びゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴムラテックスの脱蛋白処理により、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%であるように調整された天然ゴムラテックスを凝固して得られたものであることを特徴とする天然ゴム。

【請求項 2】 天然ゴムが、前記脱蛋白処理後の天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離せずに凝固し、乾燥処理して得られたものである請求項 1 記載の天然ゴム。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の天然ゴムと充填剤とを含有することを特徴とするゴム組成物。

【請求項 4】 請求項 3 記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 5】 天然ゴムラテックスの脱蛋白処理工程において、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%の範囲であるように部分脱蛋白処理を行なった後、得られた天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離することなく凝固し、乾燥処理することを特徴とする天然ゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、天然ゴム及びそのゴム組成物に関し、詳しくは、加工性が向上し、優れた機械的特性及び低発熱性を有する天然ゴム含有ゴム組成物、これに用いる天然ゴム及びその製造方法、並びにこのゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来技術】

一般に、天然ゴムは、機械的特性、低発熱性、耐摩耗性に優れたゴムとして知

られているが加工性は合成ゴムと比較すると劣っている。これは、原料となる天然ゴムラテックスの非ゴム成分中に存在する蛋白質に含まれるポリペプチド結合を介してポリマー分子同士の絡み合いが増加し、見かけの分子量が非常に大きくなり、ゴムのムーニー粘度上昇をもたらすためである。

【 0 0 0 3 】

このような天然ゴムの加工性を改良するため、例えば特開平 6 - 3 2 9 8 3 8 号公報には、総窒素含有量が 0. 1 重量%以下となるように高度に脱蛋白した天然ゴムが記載されている。また、最近では、医療用天然ゴム製品など特殊用途として、天然ゴムの脱蛋白技術についての多くの提案がされ、蛋白質などの非ゴム成分を高度に除去した天然ゴムは知られている（特開平 8 - 1 4 3 6 0 6 号公報，特開平 1 1 - 7 1 4 0 8 号公報，特開 2 0 0 0 - 1 9 8 0 1 号公報など）。

しかし、従来のように、ほぼ完全に蛋白質を取り除いたものは、加工性は向上するものの、老化防止作用や加硫促進作用を有する非ゴム成分がほぼ完全に取り去られるために、従来の脱蛋白した天然ゴムを用いたゴム組成物においては、ゴムの弾性率が低下し、耐老化特性が劣り、低発熱性の点でも悪影響を及ぼすという問題があった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下、天然ゴムの欠点である加工性が改良されると共に、ゴム組成物の機械的特性（特に引張り特性）や低発熱性についても、従来の脱蛋白天然ゴムを用いたものより優れた性能を付与し得る天然ゴム及びその製造方法を提供することを目的とするものである。また、このゴム組成物並びに空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究の結果、天然ゴムラテックスの非ゴム成分に含まれる蛋白質を一定の範囲で部分分解することが上記課題を解決するのに有効であることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理により、遠心分離によ

り蛋白質分解物を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が0.12～0.30重量%であるように調整された天然ゴムラテックスを凝固して得られたものであることを特徴とする天然ゴムを提供するものである。

また本発明は、上記天然ゴムと充填剤とを含有することを特徴とするゴム組成物、並びにこのゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供するものである。

【0006】

さらに、本発明は、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理工程において、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が0.12～0.30重量%の範囲であるように部分脱蛋白処理を行なった後、得られた天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離することなく凝固し、乾燥処理することを特徴とする天然ゴムの製造方法をも提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の天然ゴムは、脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した総窒素含有量が、固形成分中0.12～0.30重量%である天然ゴムラテックスを凝固して得られたものであることが必要とされる。原料となる天然ゴムラテックスは特に限定されず、フィールドラテックスや市販のラテックスなどを用いることができる。

本発明において、天然ゴムラテックスの脱蛋白化は公知の方法で行なうことができる。例えば、酵素を用いた分解処理方法、界面活性剤を用い繰り返し洗浄する方法、酵素と界面活性剤とを併用する方法、ナトリウムメトキシドを用いたエステル交換処理方法、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いたケン化法などがある。

【0008】

ここで、酵素としては、プロテアーゼの他、ペプチターゼ、セルラーゼ、ペクチナーゼ、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ等を単独又は組み合わせて用いることができる。これらの酵素の酵素活性は0.1～50APU/gの範囲が適当である。

蛋白分解酵素の添加量は、天然ゴムラテックス中の固形成分100重量部に対

して0.005～0.5重量部、好ましくは0.01～0.2重量部の範囲で用いるのが適当である。蛋白分解酵素の添加量が上記範囲を下回ると、蛋白質の分解反応が不十分になるおそれがあるために好ましくない。一方、蛋白分解酵素を上記範囲を超えて添加すると脱蛋白化が進みすぎ目的の加工性と物性のバランスがとれなくなってしまう。

【0009】

本発明において、蛋白分解処理を行なう際には、蛋白分解酵素と共に界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性界面活性剤等を添加することができる。

本発明においては、上記の脱蛋白手法により、ラテックス固形分中の前記総窒素含有量が0.12～0.30重量%になるように調整することが必要とされる。

この窒素は、ポリペプチド結合の窒素に由来するものである。ポリペプチド結合の定量は赤外分光分析により蛋白質のポリペプチド結合による 3280 cm^{-1} の吸光度を測定することにより行なうことができる。ここで、総窒素含有量0.12重量%はポリペプチド結合をほぼ80%分解することを意味している。また、総窒素含有量0.30重量%はポリペプチド結合をほぼ20%分解することを意味している。

【0010】

なお、上記総窒素含有量の測定においては、蛋白質分解処理後のラテックスをそのまま、直接乾燥したもの、もしくは酸凝固後乾燥したものは、ペプチド結合が分解していてもラテックス中に窒素成分が残存しているため、そのままケルダール法で総窒素含有量を求めても真の値（ペプチド結合に起因する総窒素含有量）より大きい。そこで、本発明においては、遠心分離処理することで分解した蛋白質を除去した後凝固、乾燥したサンプルをケルダール法によって総窒素含有量を求めることで、ペプチド結合分解率のメジャーとした。

本発明において、総窒素含有量が0.12重量%未満であれば、機械的特性（特に引張り特性）や低発熱性の改良効果は得られず、また、耐老化特性が悪化するおそれがある。総窒素含有量が0.12重量%以上の特定の範囲の場合に限り

、ゴム組成物の引張り特性や低発熱性の改良効果が得られる。これは、ペプチド結合の分解により、ゴム粘度が適度に低下して、微粒化カーボンプラックなどのゴムへの分散性が向上し、充填剤とゴムとの相互作用が増大するためと考えられる。一方、0.30重量%を超えると加工性が劣る。このような観点から総窒素含有量は0.12～0.30重量%、特に0.18～0.25重量%が好ましい。また、ポリペプチド分解率としては20～80%、特に30～70%が好ましい。

【0011】

上記の如く脱蛋白処理された天然ゴムラテックスは、非ゴム成分を分離することなく、凝固することが好ましい。非ゴム成分を分離した場合には、耐老化特性が劣ることがある。前記処理ラテックスを凝固して得られたゴム成分は洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の通常の乾燥機を用いて乾燥することにより、本発明における天然ゴムを得ることができる。

【0012】

次に、本発明のゴム組成物においては、ゴム成分として、前記特定の天然ゴムを少なくとも5重量%含むことが好ましい。この量が5重量%未満では所望の物性を有するゴム組成物が得られないことがある。この天然ゴムの好ましい含有量は10重量%以上である。

前記特定の天然ゴムと併用されるゴム成分としては、通常の天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレンーブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレンープロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0013】

また、本発明のゴム組成物において配合される充填剤は特に限定されるものではないが、カーボンプラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウムなど通常ゴム工業に用いられるものが使用できる。カーボンプラックとしては、例えば、SAF、HAF、ISAF、HAF、FEF、GPFなど種々のグレードのカーボンプラックを使用することができる。また、シリカ

としては特に限定されないが、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカが好ましい。このような充填剤は、単独でまたは二つ以上のものを混合して用いることもできる。

この充填剤の総配合量は、ゴム成分 100 重量部に対し、30～120 重量部の範囲、さらに 40～80 重量部が好ましい。

【0014】

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

本発明のゴム組成物は、タイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業品等の用途にも用いることができる。特にタイヤ用ゴムとして好適に使用され、例えばトレッドゴム（キャップゴム、ベースゴムを含む）、サイドゴム、プライゴム、ビードフィラーゴムなどあらゆるタイヤ部材に適用することができる。

【0015】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各種測定は、下記の方法に従って行なった。

（1）ラテックス中の総窒素含有量の測定

測定の対象となるラテックスを、ラテックスセパレーター SLP-3000（斉藤遠心機工業製）を用いて回転数 7500 rpm で遠心分離により分解した蛋白質を除去した後、酸凝固し乾燥して得られた固形成分（サンプル）を精秤し、ケルダール法によって総窒素含有量を測定し、固形成分量に対する割合（重量％）として求めた。

（2）天然ゴムのムーニー粘度

JIS K6300-1994 に準じ、100℃にてムーニー粘度 $[ML_{1+4} / 100^\circ C]$ を測定した。

【 0 0 1 6 】

(3) コンパウンド (ゴム組成物) のムーニー粘度

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に 準 じ、 1 3 0 ℃ に て ムーニー粘度 [ML₁₊₄ / 1 3 0 ℃] を 測 定 し た。こ の 値 は 小 さ い ほ ど 加 工 性 に 優 れ て い る。

(4) 加硫ゴム組成物の物性

(a) 引張り強度

切 断 時 の 強 力 (T b) を J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 に 従 っ て 測 定 し た。

(b) t a n δ (動 的 損 失)

粘 弾 性 測 定 装 置 (レオメトリックス社製) を 使 用 し、温 度 5 0 ℃、歪 み 5 %、周 波 数 1 5 H z で t a n δ (5 0 ℃) を 測 定 し た。t a n δ (5 0 ℃) が 小 さ い 程、低 発 熱 性 で あ る。

(c) 耐熱老化性 (指 数)

1 0 0 ℃、7 2 時 間 の 条 件 で 熱 老 化 後 の 引 張 り 強 度 を、熱 老 化 前 の 引 張 り 強 度 で 除 し て、こ れ を 百 分 率 で 表 し た。こ の 値 は 大 き い ほ ど 耐 熱 老 化 性 に 優 れ て い る。

【 0 0 1 7 】

< 天 然 ゴ ム の 製 造 方 法 >

製 造 例 1

(1) 天 然 ゴ ム ラ テ ッ ク ス の ペ プ チ ド 結 合 分 解 工 程

水 1 3 6 g に ア ニ オ ン 系 界 面 活 性 剤 [花 王 (株) 製 「デモール」、界 面 活 性 剤 濃 度 は 2. 5 重 量 %] 2 4. 7 m l、プ ロ テ アー ゼ (ノ ボ ザ イ ム ズ 製 「アルカラ ー ゼ 2. 5 L、タ イ プ D X」) 0. 0 6 g を 加 え て 混 合 し、溶 液 (I) を 調 製 し た。

次 に、固 形 分 2 0 重 量 % の 天 然 ゴ ム ラ テ ッ ク ス 1 0 0 0 g を ウォー ター バ ス 中 に て 4 0 ℃ の 恒 温 と し、攪 拌 し な が ら、溶 液 (I) を 滴 下 し、5 時 間 同 温 度 で 攪 拌 を 続 け、天 然 ゴ ム ラ テ ッ ク ス (A) を 得 た。

(2) 凝 固 ・ 乾 燥 工 程

酸 凝 固 し て 得 ら れ た ゴ ム 分 を、1 3 0 ℃ に 設 定 さ れ た ド ラ ム ド ラ イ ヤー を 5 回 通 過 さ せ、そ の 後 真 空 乾 燥 機 に て 4 0 ℃ で 8 時 間 乾 燥 し て 天 然 ゴ ム (a) を 製 造

した。

【0018】

製造例 2～4

製造例 1 において、プロテアーゼの代わりに製造例 2 はペプチターゼ（萬邦通商製「デビトラーゼ」）、製造例 3 はセルラーゼ（ノボザイムズ製「セルザイム」）、製造例 4 はナトリウムメトキシドを用い、天然ゴムラテックス（B）、（C）、（D）を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム（b）、（c）、（d）を製造した。

製造例 5

製造例 1 においてプロテアーゼの添加量、天然ゴムラテックスとの攪拌時間を第 1 表に示す条件に変え、天然ゴムラテックス（E）を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム（e）を製造した。

製造例 6

製造例 1 において、プロテアーゼを 0.04 g としたこと以外は同様にして天然ゴムラテックス（A）を得た。さらに続いて、ラテックスセパレーター SLP-3000（斉藤遠心機工業製）を用いて回転数 7500 rpm で遠心分離した後に、凝固・乾燥工程を経て天然ゴム（f）を製造した。

【0019】

製造例 7

製造例 1 においてプロテアーゼの添加量、天然ゴムラテックスとの攪拌時間を第 1 表に示す条件に変え、天然ゴムラテックス（G）を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム（g）を製造した。

製造例 8

製造例 1 において、ペプチド結合分解工程を経ずに直接凝固・乾燥して天然ゴム（h）を得た。

上記製造例 1～8 における各ラテックスについての総窒素含有量、及び得られた天然ゴム（a）～（h）についてのムーニー粘度（ML1+4，100℃）を測定した。結果を第 1 表に示す。

【0020】

【表 1】

第1表-1

試作天然ゴム		a (製造例1)	b (製造例2)	c (製造例3)	d (製造例4)
脱 蛋 白 条 件	酵素 ; 種類	プロテアーゼ	ペプチターゼ	セルラーゼ	-
	; 量	0.06g	0.06g	0.06g	-
	アルカリ ; 種類	-	-	-	CH ₃ ONa
	; 量	-	-	-	0.06g
処理時間 (時間)		5	5	5	5
脱蛋白後の遠心分離処理		なし	なし	なし	なし
ムーニー粘度(ML1+4, 100°C)		65	66	68	64
遠心分離後の総窒素含有率(%)		0.16	0.19	0.24	0.18

第1表-2

試作天然ゴム		e (製造例5)	f (製造例6)	g (製造例7)	h (製造例8)
脱 蛋 白 条 件	酵素 ; 種類	プロテアーゼ	プロテアーゼ	プロテアーゼ	-
	; 量	0.9g	0.04g	0.03g	-
	アルカリ ; 種類	-	-	-	-
	; 量	-	-	-	-
処理時間 (時間)		8	5	2	-
脱蛋白後の遠心分離処理		なし	有り	なし	なし
ムーニー粘度(ML1+4, 100°C)		52	67	71	73
遠心分離後の総窒素含有率(%)		0.015	0.17	0.36	0.47

【0 0 2 1】

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5

製造例 1 ～ 8 で得られた第 1 表に示す各種の試作天然ゴムを用い、第 2 表に示す配合処方により常法により混練りを行ないゴム組成物を調製した。

【0 0 2 2】

【表 2】

第2表

配合組成	重量部
天然ゴム	100
カーボンブラックN339	50
アロマティックオイル	5
ステアリン酸	2
老化防止剤6C*1	1
亜鉛華	3
加硫促進剤DZ*2	0.8
硫黄	1

【0 0 2 3】

* 1 老化防止剤 6 C : N-フェニル-N-1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

* 2 加硫促進剤 D Z : N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

このゴム組成物のムーニー粘度 (ML1+4, 130℃) を測定すると共に、145℃、33分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定した。その結果を第3表に示す。

【0024】

【表3】

第3表-1

ゴム組成物の評価	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
試作天然ゴム 種類 (重量部)	a	b	c	d	e
IR2200 (重量部)	100	100	100	100	100
ムーニー粘度(ML1+4, 130℃)	0	0	0	0	0
引張り強度Tb(MPa)	65	66	68	66	61
tan δ	27.4	27.2	27.0	26.7	23.9
耐熱老化性(指数)	0.162	0.164	0.164	0.163	0.196
	52	51	50	48	43

第3表-2

ゴム組成物の評価	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
試作天然ゴム 種類 (重量部)	f	g	h	h(素練り)	h
IR2200 (重量部)	100	100	100	100	75
ムーニー粘度(ML1+4, 130℃)	0	0	0	0	25
引張り強度Tb(MPa)	66	75	76	69	73
tan δ	26.9	26.4	26.2	26.6	25.3
耐熱老化性(指数)	0.161	0.174	0.176	0.171	0.182
	37	49	48	47	37

【0025】

上記において、実施例1～5の天然ゴムは、脱蛋白後の総窒素含有量が本発明の範囲である0.12～0.30重量%にあるものであり、比較例1～5に比べれば、加硫ゴム組成物の引張り強度、低発熱性(tan δ)のいずれにおいても優れていることがわかる。特に脱蛋白後の遠心分離を行なわなかったゴムを用いた実施例1～4においては、加えて耐熱老化性も著しく優れている。

なお、比較例1は総窒素含有量が0.015重量%の高脱蛋白の天然ゴム(e)を用いたもの、比較例2は総窒素含有量が0.36重量%の天然ゴム(g)を

用いたもの、比較例 3 は脱蛋白処理なしの天然ゴム (f) を用いたもの、比較例 4 は、天然ゴム (f) の素練り度合いを高めてムーニー粘度を低下させたもの、比較例 5 は天然ゴム (f) と合成ポリイソプレン (「IR 2 2 0 0」商標; ジェイエスアール社製) とのブレンドを用いたものであるが、いずれも本発明の効果は得られていない。

【 0 0 2 6 】

【発明の効果】

本発明の天然ゴムを用いたゴム組成物によれば、加工性が改良されると共に、ゴム組成物の機械的特性（特に引張り特性）や低発熱性が向上し、さらには、耐老化特性において優れたゴム組成物が得られる。また、本発明の天然ゴムは、各種のゴム工業製品に適用可能であり、特に空気入りタイヤに好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 天然ゴムのゴム組成物において、加工性と共に、機械的特性（特に引張り特性）や低発熱性についても優れた性能を付与し得る天然ゴム及びその製造方法を提供すること

【解決手段】 本発明は、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理により、遠心分離により分解蛋白質を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%であるように調整された天然ゴムラテックスを凝固して得られたものであることを特徴とする天然ゴム、及びこれを用いたゴム組成物並びに空気入りタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン